# PRODUCTION OF MODIFIED EPOXIDIZED CYCLIZED DIENE RESIN

Publication number: JP61136504
Publication date: 1986-06-24

Inventor:

NAKAZAWA MASAHIKO; NAKAYAMA MUTSUMI;

OKUBO YOSHIAKI

Applicant:

**ASAHI DENKA KOGYO KK** 

Classification:

- international:

C08F8/00; C08F8/08; C08F8/14; C09D113/00;

C09D163/08: C08F8/00; C09D113/00; C09D163/08;

(IPC1-7): C08F8/08

- european:

Application number: JP19840259009 19841207 Priority number(s): JP19840259009 19841207

Report a data error here

## Abstract of JP61136504

PURPOSE:To product the titled resin which itself has a film-forming property and is excellent in oil resistance, heavy oil resistance and gasoline resistance, by heating a specified epoxidized cyclized diene resin in the presence of a carboxyl group-containing organic acid. CONSTITUTION:A diene resin (e.g., polyisoprene polymer of an average MW of 5,000-150,000 and a cis-1,4-bond content >=70% is heated in the presence of a Friedel-Crafts catalyst in an aromatic hydrocarbon solvent until the degree of cyclization reaches 10-70%. To the obtained cyclized diene resin, 0.02-2.0mol, per double bond of the resin, of aqueous H2O2 of a concentration >=30wt% is added, and the resin is epoxidized at 50-90 deg.C in the presence of a lower carboxylic acid in an inert solvent or a chlorinate or aromatic hydrocarbon solvent to obtain an epoxidized cyclized diene resin of an oxirane oxygen content >=0.5%. This resin is heated at 70-150 deg.C for 2-12hr in the presence of an organic acid having at least one carboxyl group (e.g., benzoic acid).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# 19日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61 - 136504

(1) Int, Cl.4

識別記号

**庁内整理番号** 

母公開 昭和61年(1986)6月24日

C 08 F 8/08

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

**図発明の名称 変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法** 

②特 関 昭59-259009

❷出 顧 昭59(1984)12月7日

砂発明者 中沢 正彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

<sup>6</sup> 砂発 明 者 中 山 陸

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

切発 明 者 大 久 保 義 敬

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社

内

和出 顧 人 旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

砂代 理 人 弁理士 古谷 馨

明 細 有

1. 祭明の名称

変性エポキシ化環化ジェン系樹脂の製造法

2. 停許請求の範囲

平均分子量 5000 - 150000 のジェン系樹脂を、 銀化し、次いでエポキシ化して得られる、オキ ション酸素 0.5 %以上有するエポキシ化類化ジ ェン系樹脂を、少なくとも 1 個のカルポキシル 基を有する有機酸の存在下に加熱処理すること を特徴とする変性エポキシ化理化ジェン系樹脂 の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産衆上の利用分野〕

本発明は、変性エポキシ化嚢化ジェン系樹脂の製造法に関する。

詳しくは本発明は、単独で金膜形成能を有し、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性の良好な、色材用(盆料、印刷インキ等)に特に適した変性・エボキン化级化ジェン系樹脂の製造法に関する

ものである。

[従来の技術とその問題点]

ツェン系樹脂、例えば低分子型ポリインブレン重合体は、不活性有機溶剤の存在下で3フン化水の集のようなフリーデルクラフン放鉄は量加え、加熱することにより容易に現化され、得られた現化ポリイソブレン重合体は金属などへの接着性、耐寒品性及び耐摩耗性に優れた特長を有しており、飽料、印刷インキ用ビヒクルとして利用される。

しかしながら、低分子量強化ポリイソブレン 重合体は、悪化率により、強料、印刷インキビ ヒクルとしての強膜形成能が異なる。一般に現 化度が高くなるに従い、強固な整膜形成能を有 するが反面硬く胞くなり、可撓性、接着性に欠 ける。そのため種々の可塑剤及び樹脂などの改 質剤との併用が試みられるが、相容性に乏しく、 ごく限られた改質剤しか任意に併用できない離 点がありその使用範囲が限定される。また強膜 しかしながら、低分子量エポキン化銀化ポリインプレン配合体が塗料ビヒクルとして、ケミカルブラント橋架及び船舶などの鉄鋼構築物に使用された場合、耐油性、耐重油性、及び耐ガソリン性などの汚染に対する耐久性が著しく劣り、保護塗膜として、充分満足のできるものではない。

を出発物質として瑕化反応、エポキシ化反応を行ない、次いで少なくとも1個のカルポキシル基を有する有機酸の存在下に該エポキシ化理化 取合体を加熱処理する5段階を経由することにより得られる。

本発明の製造方法において、出発物質である 低分子量がリイソブレン量合体としては、平均 分子量 5,000 ~ 150,000 であるととが必要をあると、最終生成 物である。平均分子量 5,000 未満であると、最終生成 物である。変性エポキシ化型化ポリイン 重合体の強膜形成能が不充分であり、強度とい が劣り逆に平均分子量が 150,000 を越え、エポキン化度が高くなりすぎて、現化反応工程、エポキン化が高及びはませいである変性エポート 現り扱いが著しくは平均分子量は 10,000~80,000 程度である。

又ミクロ構造としては、変性エポキン化級化 ポリインプレン政合体が盆膜形成能を有してい [・問題点を解決するための手段]

従つて本発明の目的はこれらの欠点が解析され、且つ単独で強族形成能を有する優れた、変性エポキン化理化シエン系樹脂の製造法を提供することにある。

本発明の変性エポキン化類化ジェン系樹脂の 製造法は、平均分子量 5000 - 150000 のジェン 系樹脂を、環化し、次いでエポキン化して得ら れる、オキシラン酸素 0.5 %以上有するエポキ ン化環化ジェン系樹脂を、少なくとも 1 個のカ ルポキシル基を有する有機酸の存在下に加熱処 理するととを特徴とする。

本発明に用いられるジェン系樹脂としては、 ブタジェン、インブレン、クロロブレン、1,3 -ペンタジェン等の単独重合体もしくはこれら の共度合体が挙げられるが、最も好ましいもの としてポリイソブレン重合体が挙げられるので、 以下これを例として説明する。

本発明に係る、変性エポキシ化理化ポリインプレン重合体は低分子量ポリイソプレン重合体

れば特に制限されるものではないが、反応性及び重膜性能上シス - 1,4 結合量 1 0 %以上のものが好ましい。

本発明の変性エポキシ化類化ジェン系樹脂の 製造法の第一工程である低分子量ポリイソアレ ン重合体の環化反応は、 母終生成物である変性 化 エポキ () 選化ポリイソブレン重合体の強膜形成 能を付与すると共に強膜強度を向上させる目的 のため必須の工程である。 恐化反応を行わずエポキン化のみで変性した場合、 得られた塗膜は、 粘着性があり、 塗膜形成能が劣る。 このものは 他の硬化樹脂を併用することにより使用が可能 と考えられるが、本発明の目的とする単独で塗 腹形成能を有し、且つ耐油性、 耐重油性、 耐ガ ソリン性の優れた重合体樹脂を得ることは困難 である。

現化反応法は、従来より行われている公知の方法が適用される。例えば、低分子量ポリインブレン重合体をペンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶供に溶解し四塩化スズ、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素の重し、ラフッ酸は又は硫酸、フッ酸、スルホン酸などの強酸の存在で加熱する。とに19容易に行われる。との反応に於て、触媒の種類、反応温度、溶剤の使用、反応温度、原応時間などの条件は目的とする重合体の環化率によって任意に避定される。

かかる磁化反応の環化率は次の式で示される

せるとによつて行われる。この反応に於て過酸化水素水の量は、機化ポリイソプレン重合体に残存する二重結合 1 個もたり過酸化水素 0.02~2.0 モル籽をしくは 0.3~1.0 モルとなるように配合させるのがよい。また低級カルボン酸としては例えばず酸、酢酸、プロピオン酸をとしては例えばず酸、酢酸、プロピオン酸をが使用でき、との中でず酸が特に好きしく、その添加量は、現化ポリイソブレン重合体中に要存する二重結合 1 個当たり、0.0 1~2.0 モル特に 0.0 5~1.5 モルが好ましい。

更にこのエポキン化反応に於て、触媒の使用は必ずしも必要ないが、例えば鋭酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸などの触媒やカチオン型イオン交換樹脂触媒を使用することができる。 は、数化ポリインン重合体のエポヤン化はない、数化ポリインと重合体のエポヤンではない。例えば、過節酸、過安息香酸、その他エポヤン化反応はオキンラン酸素量が0.5 %以上となるまで行なりことが必要であり酸素量が0.5 ようにヨウ素価の前失率で定義される。

原料のヨウ素価一級化後のヨウ素化 銀 化 率 = × 100 原料のヨウ素価

本発明の取化反応は、限化率が10~70%となるまで行うのが良い。限化率が10%未満では、強膜形成能及び強度が不足し、70%を越えると、二重結合が少なくなり次のエポキン化反応において、相対的にエポキン基の導入が低下するので好ましくない。

7に %未満の場合、得られた変性エポキシ環化ポリ イソプレン重合体は目的とする耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性などの改質効果が乏しいもの となる。この様な観点からより好ましくは、4 %以上が望ましい。

こうして得られたオキシラン酸素 0.5 %以上 有するエポキシ化環化ポリイソプレン重合体を、 更に、少なくとも 1 個のカルポキシル基を有す る有機酸の存在下に加熱処理することによつて、 目的とする変性エポキシ化環化ポリイソプレン 重合体を得ることができる。

即ち、ペンゼン、トルエン、キシレンなどの 芳香族系容様に溶解したオキシラン酸素 0.5 % 以上のエポキン化銀化ポリイソブレン重合体に、 少なくとも1個のカルポキシル基を有する。有 徴酸の存在下、70~150 ℃好ましくは、100 ~140 ℃の温度で2~1 2 時間の処理を行なつ て、本発明の変性エポキン化徴化ポリイソブレ ン重合体を得る。

本発明において使用される上記有機酸として

は、安息香酸、メチル安息香酸、エチル安息香 酸、クミン酸、ジメチル安息香酸、トリメチル 安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、サルチル酸、 ジヒトロキン安息香酸、没食子酸、メチルサル チル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル 酸、メチルイソフタル酸、ペンゼントリカルボ ン敵等の芳香族カルポン酸、アクリル酸、クロ トン酸、イソクロトン酸、ピニル酢酸、メタク リル酸、アングリカ酸等の不怠和カルポン酸、 ギ酸、酢酸、ブロピオン酸、酪酸、イン酪酸、 吉草哉、イツ盲草酸、メチル酢酸、ヒパリン酸、 カプロン酸、ヘプタン酸、カブリン酸、ノナン 酸、デカン酸等の超和カルポン酸、メルカプト 酢酸、メルカプトコヘク酸、8メルカプトプロ ピオン酸等のメルカプトカルポン酸、シクロヘ キサンカルポン酸の如き脂漿族カルポン酸、シ ユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ナ タピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アセライ ン酸、セパリン酸、マレイン酸、フマル酸、メ チルマレイン酸、メチルフマル酸等の二塩基酸、

べて著しく向上する。

更に該加熱処理工程においては、反応促進等の目的で必要に応じ、例えば、エチルアミン、トリエチルアミン、アミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリーショナルアシン・カールなどのでは、ステースをピールなどのへかって、ステースをピールなどのできない。 というない かんしてもとい。

本発明の方法によつて得られた変性エポキシ 化環化ポリインブレン重合体は、本来有してい る、接着性、耐候性、耐寒品性及び耐水性など 何ら扱うととなく、改善された耐油性、耐重油 性、耐ガソリン性に優れた特徴を有し、且つ単 独で充分を強膜形成能を有するものである。

本発明の変性エポキシ化穣化ポリインプレン 重合体を積々の有機溶解に溶解して、あるいは 以下の製造例で示す方法で得られた、変性エポ 樹脂酸、更にこれらの酸の金属塩等を挙げると とができとれらのうち、芳香族一塩基酸が好ま しい。

これらの有機酸の選択、あるいは組合せとオキシラン酸素 0.5 %以上のエポキシ化聚化重合体に対する使用割合は改質目的に応じ、 その都度決定すべきであるが、 最終生成物である変性エポキシ化環化ポリインブレン重合体のオキシラン酸素量が 0.5 ~ 1 2 %になる範囲で定めればよい。 本発明の目的とする変性エポキシ化理化ポリインプレン重合体のオキシラン酸素量は、 可挽性及び塗膜形成能上好ましくは 3 ~ 6 %である。

本発明の加熱処理工程においては、有機酸はエポヤン化理化ポリインプレン重合体と反応するだけでなく、エポキン化限化ポリインブレン 重合体に対して触媒的にも働き、設重合体内部又は相互間の反応をも引き起とすとみられ、このようにして変性された眩重合体は、耐油性、耐重油性、耐ガンリン性等が未変性のものに比

中さまる ・ では、 では、 では、 、 では、 では、 では、 では、 では、 では、 では、 では、

本発明のジェン系樹脂は、逸料ビヒクルとして、ケミカルブラント、構架、船舶等の鉄鋼構築物に使用可能で、特に、耐油性、耐食油性、耐ガンリン性等汚染に対する耐久性が非常によく、保護塗膜として好適である。その他、耐薬

品塗料、一般常温塗料、保全塗料、ブラスチック塗料としても好きしく用いられる。

以上本発明のジェン系樹脂の代表的例としてポリイソブレン重合体について説明したが、ポリイソブレン重合体以外の、ブタジェン、1,3-ペンタジェン等の他のジェン系樹脂もこれに単じて本発明に使用することが可能である。
【突旋例】

以下、実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はとれらの実施例に何ら限定されるものではない。ことで「部」とは、特に記載がない限り重量部をいう。

#### 套施例 1

温度計、提拌機、遺流器を備えた、フラスコにポリイソプレン(分子量 29,000、シス 1・4 結合、ヨウ素価 368 ) 500 部をキシレン 500 部に溶解し、触媒として BP,OEt2 1 部を添加し、強素下で 100 でにて 4 時間現化反応を行なつた。反応終了後、冷却し、 Ca(OE)2 で触媒を中和して产過により除去し、談費色透明な取化ポリイ

酸価 1.7 であつた。 実施例 2

実施例 1 と同様にポリイソブレン(分子量 49,000、シス 1.4 結合、ヨク素価 368 ) 500 部をキシレン 1100 部に容解し提择下で 8 0 でに 昇温し、 BP,0Et, 2.0 % キシレン溶液 5 0 部を約 5 0 分間で滴下し、滴下後、窒素下で 120 で 4 時間保つた後、環化反応を終了した。反応終了後、冷却し実施例 1 と同様に処理し、英食色透明な環化ポリイソブレン溶液を得た。このものを分析した結果、ヨウ素価 255 ( 固形分) 强化率 3 0.7 %であつた。

更にこの現化ポリインブ PX 容液にキシレンを加え級度補正した 3 0 % 容液 750 部を提押下 8 0 でに昇退し 8 0 % 半酸 9.4 部とリン酸 0.1 部の混合液及び 6 0 % 過酸化水素水 4 6.2 部を約 3 0 分間で満下し、満下後間温度にて 4 時間保つた。反応後 PH=7 まで水洗し、共沸脱水及び過額して、エポキン化強化ポリインブレンの 5 0 % 容液を得た。このものを分析した結果、

ソブレン溶液を得た。 このものを分析した結果。 ョウ業価 242 (固形分) 環化率 3 4.2 % であつた。

更にこの強化ポリイソブレン溶液にキシレンを加えた40%溶液1000部を提拌下30℃に 昇温し、80%半酸26.7部とリン酸0.2部の 混合液及び60%過酸化水素水118.3部を約2 時間で滴下し、核下後、阿湿度にて4時間保つ た0反応後、pE=7まで水洗し、共沸脱水及び 漫館して、エボキシ化強化ポリイソブレンの50 %溶液を得た。

とのものを分析した結果、オキシラン酸素量 4.3%(固形分)であつた。

次にエポキン化理化ポリインプレン50%を 被200部に安息管験1部とイミダゾール05が を加え、窒素下で135℃に昇温し、6時間反応 化 を行い、淡黄色透明左変性エポキン型化ポリイ ソブレン溶液を得た。このものを分析した結果、 不揮発分51.7%、粘度110ポイズ/25℃、 また固形分としてのオキンラン酸素量4.1%、

オキシラン酸素 2.9 % ( 固形分 ) であつたo

次化エポキン化環化ポリインブレン50%溶液 200部に安息香酸 7部とイミダゾール 0.3部を加え盟無下で 120 でに昇風し、6時間反応を行い炎共福色选明な変性エポキン化聚化ポリイソブレン溶液を得た。このものを分析した結果、不揮発分52.0%、粘度 110 ポイズ/ 25で、また固形分としてオキンラン酸素 2.6%、酸価 18.4 であつた。

## 実施例 3

奥施例2で得られた硬化ポリインブレン30% 存在750部に80% 中酸11.3部とリン酸Q1部の混合液及び60% 退酸化水素水88.7部を約1時間で補下し反応温度及び処理条件などは実施例2と同様に行い、エポキン化聚化ポリインプレンの50% 溶液を得た。このものを分析した結果、オキシラン酸素4.7% (固形分)であった。

次にエポキン化瑕化ポリインプレン 5 0 名語 液 200 部に安息香酸 1 部とイミダゾール 0.3 部

脂の性能を表 - 1 に示す。

を加え窒素下 155 でに昇温し、 6 時間反応を行い、 英貫福色、 透明な変性エポキン化聚化ポリイソプレン溶液を得た。 このものを分析した結果、不揮発分 5 2.0 %、 粘度 130 ポイメ/ 2 5 でまた固形分として、 オキシラン酸素 4.4 %、

駿価 1.8 であつた。

#### 実施例 4

央施例 3 で 税 6 れた オキシラン 限 2 4.7 % のエボキン 化 選 化 ポリイソ ブレン 5 0 % 溶液 200 部 に アクリル 段 0.5 部 を 加 え、 窒素 下で 155 で に 丹 温 し、 4 時間 反応 を 行い、 炎 黄 色 透 明 な 空性 エポキン 製 化 ポリイン ブレン 溶液 を 得 た。 こ の もの を 分析 し た 結 果 、 不 揮 発 分 5 0.5 % 、 粘 度 280 ポイズ / 2 5 で ま た 固 形 分 の オキ シラン 酸素 4.5 % 酸 価 1.2 で あ つ た。

### 比較例1~3

実施例 1 ~ 3 でそれぞれ得られた、未変性エポキン化環化ポリインブレンを比較例 1 ~ 3 の 樹脂とする。

以下これらの実施例及び比較例で得られた樹

# - ±

	<del></del>		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•			_	
<b>宝合体</b>	<b>其</b> 科	突施例 1	笑施例 2	突施例 3	夹施例 4	比較例1	比較例 2	比較例 3
未変性エポキシ化		.5 4.2	. 3 0.7	3 0.7	8 0.7	3 4.2	3 0.7	3 0.7
選化ポリインプレン	オキシラン酸素(%)	4.3	2.9	4.7	4.7	4.3	2.9	4.7
	変性剤及び	安息香酸	安息香酸	安息香粮	アクリル酸	_	_	<del>                                     </del>
変性エポキシ化	松 加 量 (wt%)	1	7	1	0.5		<b> </b>	_
<b>製化ポリイソアレン</b>	オキシラン酸素(%)	4.1	2.6	4.4	4.5	<b>i</b> –	-	_
	酸質	3.7	1 8.4	1.8	1.2	-	-	_
益 膜	性能				· .	<del></del>		
膜厚	( 4 )	3 5	3 5	3 5	3 6	3 4	3 5	5 5
硬 度(鉛筆	三菱uni,荷重 500+)	В	E,	В	В	В	R	В
ゴベン目	(/100)	100	95	100	100	100	80	100
屈 曲(中)	L 180°)	<b>©</b>	0	<b>6</b>	<b>©</b>	<b>©</b>	Δ	•©
•	ンチデユポン式 500 r ー 5 0 as )	0	0~4	Ó	<b>©</b>	0	_	0
工祭用ガソリン	4号 (24 h 表資)	<b>©</b>	0	<b>©</b>	0	×	·×	Δ
C A	油 (24h 浸漬)	•	•	<b>©</b>	<b>©</b>	×	×	۸ ,
塩 水 改	茂 (7日間)	<b>©</b>	0	0	<b>©</b>	<b>©</b>	0	•
財 光 性 ( 1 5	W 殺菌灯 48 k 照射)	0	0	۵	<b>©</b>		0	6

◎:異常なし,○;僅かに変化,△:悪い,×;極めて悪い

## 1. 強裝条件

- 1) 盗義ワニス;各種重合体単独50%キシレン溶液(可塑剤なし)
- 2) 盆装方法;軟鋼板(8PCC-8B研除+280 0.6×50×150m/m)にナイフコーメーで約Net70μ 盤布
- 3) 乾 绿;7日間重温化で自然乾燥

上記結果から明らかなように、本発明品は、 本来有している性能を何ら摂うことなく、 動ガ ソリン性及び耐重油性が改善されている。

**奥施例5~10** 

実施例1及び2に準じ、表2に示される条件で、変性エポキン化類化ポリインブレンを得た。また、実施例10で得られた未変性エポキン化類化ポリインブレンを比較例4の樹脂とした。これらの樹脂の物性を表-2に示す。

换 - 2

	K H	突施例 5	突施例 6	奖施例?	突施例 6	<b>突旋何</b> ?	突施例10	此較何 4
使用ポリインブ	レン分子量	4 7,000	27,000	50,000	2 7,0 0 0	4 7 0,0 0 0	5 0,0 0 0	5 0,0 0 0
未変性エポキシ化 母	化 定(%)	5 5	4 5	5.4	2 9	2 1	1 7	1 7
<b>単化ポリイソブレン</b> オ	キシラン酸素 (%)	1.0	3.1	4.5	5.5	8.1	1 2.4	1 2.4
卖	性剤及び	安息香酸	p-tert-ブチル 安 息 香 酸	アクリル酸	メタアクリル酸	安息香酸	安息香酸	~
	加 <b>贵(∀1%</b> )	7	8	1	0.5	1	1	_
製化ポリイソブレン オ・	トンラン酸素 (先)	0.7	2.7	4.0	4.8	7.5	1 1.2	_
政	価	1 9.8	5.6	1.1	0.8	1.5	1.2	_
放 跌 性	e 和E							
经 膜 1	を 蝉 性	度	A	Д	Ą	着 干 タック有り	タツク有り	タツク有り
3 1 1 1	图 / 100	60	7 5	100	100	100	-	-
屈 曲(4	188 L180*)	_	0~4	<b>(</b> C)	<b>₩</b>	<b>©</b>	~	
工祭用ガソリン	4 号 2 4 h 漫遊	0	<b>७</b> ~∪	<b>(</b>	6	0	0	△~×
o <u>1</u> 8±	油 24 b 浸漬	0	<b>©~</b> O	٥	<b>©</b>	<b>©</b>	0	_~×
耐塩水	性 7日間	0	<b>©~</b> O	<b>©</b>	<b>©</b>	•	Ō	۵